

## Coating a metal substrate

**Patent number:** DE19702366  
**Publication date:** 1997-08-07  
**Inventor:** TSUNEKAWA YOSHIKI (JP); OKUMIYA MASAHIRO (JP); TAKEUCHI HIROMITSU (JP)  
**Applicant:** TOYODA GOSEI KK (JP)  
**Classification:**  
- international: C25D15/00; C23C18/52; C23C28/00  
- european: C23C24/04; C23C4/12A; C25D5/08; C25D5/44; C25D15/02  
**Application number:** DE19971002366 19970123  
**Priority number(s):** JP19960010242 19960124; JP19960072137 19960327; JP19960163088 19960624; JP19970002408 19970109

### Abstract of DE19702366

Producing a coating on a metal substrate (1) comprises: (i) using a composite coating solution with finely distributed insoluble particles which are simultaneously deposited with the coating; (ii) delivering the composite coating solution by a delivery unit (15) onto the substrate surface at a specified velocity; (iii) eroding the substrate surface by the insoluble particles in the composite coating solution; and (iv) applying a voltage between the delivery unit and the substrate - which are connected to one another by the composite coating solution - in order to deposit a coating onto the substrate surface.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

DE 197 02 366 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 25 D 15/00

C 23 C 18/52

C 23 C 28/00

21 Aktenzeichen: 197 02 366.5

22 Anmeldetag: 23. 1. 97

43 Offenlegungstag: 7. 8. 97

DE 197 02 366 A 1

30 Unionspriorität:

P 8-10242	24.01.96	JP
P 8-72137	27.03.96	JP
P 8-163088	24.06.96	JP
P 9-2408	09.01.97	JP

71 Anmelder:

Toyoda Gosei Co., Ltd., Aichi, JP

74 Vertreter:

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

72 Erfinder:

Takeuchi, Hiromitsu, Inazawa, Aichi, JP; Tsunekawa, Yoshiki, Okazaki, Aichi, JP; Okumiya, Masahiro, Nagoya, Aichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Beschichtungsverfahren

57 Offenbart ist ein Verfahren zur Erzeugung einer auf einem Substrat abgeschiedenen Schicht. Das Verfahren umfaßt einen Schritt, in dem eine Beschichtungslösung, die unlösliche Teilchen enthält, von einer Düse auf eine Oberfläche des Substrats mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit abgegeben wird. Das Verfahren umfaßt auch einen Schritt, in dem mit der Abgabe der Beschichtungslösung einen Abtrag der Substratoberfläche mittels der unlöslichen Teilchen stattfindet. Das Verfahren umfaßt des weiteren einen Schritt, in dem zwischen dem Substrat und der Düse, welche mittels der Beschichtungslösung miteinander elektrisch verbunden sind, Spannung angelegt wird, um eine Abscheidung der Schicht auf die Substratoberfläche zu bewirken.

DE 197 02 366 A 1

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Beschichtungsverfahren zur Erzeugung einer elektrochemisch abgeschiedenen Schicht auf ein aus Metall bestehendes Substrat.

Elektrochemisch beschichtet werden verschiedene Arten von Eisen- oder Aluminiumartikel. Beispiele für solche Artikel sind Stoßstangen für Autos, Rückspiegel, Reflektoren, elektrische und elektronische Bauteile, Feinmechanikteile, Flugzeugteile, Motorkolben, Sammelschienenleiter und elektrische Kabel.

Bei einer elektrochemischen Beschichtung eines metallischen Substrats wird eine Vorbehandlung zur Beseitigung der Oxidschicht und sonstigen Verschmutzungen von der Oberfläche des zu behandelnden Materials durchgeführt. Diese Vorbehandlung verbessert die Verbundhaftung der auf dem Substrat aufgetragenen Schicht. Im Vergleich zu anderen metallischen Substraten ist die Wahrscheinlichkeit bei einem Substrat aus Aluminium höher, durch Luft oxidiert zu werden, wobei sich darauf eine Oxidschicht bildet. Deswegen müssen Oxidschichten vor dem Beschichtungsprozeß entfernt werden. Wie bereits erwähnt, ist Aluminium oxidationsanfällig. Deswegen wird selbst dann, wenn eine Oxidschicht von der Oberfläche eines Aluminiumsubstrats entfernt wird, die Oberfläche während des Beschichtungsprozesses erneut oxidieren.

Um diesen Nachteil zu vermeiden, wird zur Vermeidung einer Rückoxidation des Aluminiumsubstrats eine Zink-Tauchbehandlung durchgeführt.

Dieses Verfahren wird wie folgt durchgeführt. In einem Entfettungsschritt wird die Oberfläche des Aluminiumsubstrats durch ein Lösungsmittel und im Wege einer alkalischen Entfettung von Fettstoffen befreit. Sodann wird die Substratoberfläche mit einem Beizmittel chemisch gebeizt. Die Grundkomponente des chemischen Beizmittels ist Natriumhydroxid. Da das zu beizende Substrat verschiedene Arten von Verunreinigungen enthält, können sich auf der Oberfläche Kupfer- und Magnesiumflecke bilden. Diese Flecke müssen entfernt werden, damit die zu beschichtende Schicht gut am Substrat haften kann. Deswegen wird am Substrat eine Fleckenentfernungsbehandlung mit einer Säure, wie beispielsweise Salpetersäure, Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure durchgeführt.

Nach der Durchführung der Fleckenentfernungsbehandlung wird das Substrat einer Zink-Eintauchbehandlung (oder Zinklegierung-Eintauchbehandlung) zugeführt. Dabei wird das Substrat in einer Zink-Eintauchlösung behandelt. Die Grundkomponente der Lösung sind Natriumhydroxid und Zinkoxid. Durch diese Behandlung wird die dünne Oxidschicht auf der Oberfläche des Substrats beseitigt und eine Zinkschicht auf die, dieser Behandlung ausgesetzten, Oberfläche ausgebildet. Die ausgebildete Zinkschicht wird durch Salpetersäure entfernt. Anschließend wird das Substrat einer weiteren Tauchbehandlung unterzogen. Im Ergebnis dieser Behandlung wird eine Zinkschicht mit einer mehr gleichmäßigen Dicke erzeugt.

Nach der oben genannten komplizierten Vorbehandlung wird das mit der Zinkschicht beschichtete Aluminiumsubstrat einer bekannten elektrochemischen Beschichtungsbehandlung unterzogen. Bei dieser Behandlung wird das Substrat in einer Beschichtungslösung eingetaucht und Spannung zwischen den Elektroden angelegt. Dadurch wird eine elektrochemisch abgeschiedene Schicht auf der Oberfläche des Substrats ausgebildet.

Das oben beschriebene herkömmliche Verfahren erfordert mehrere Schritte (mehr als 10), die die Vorbehandlung und die elektrochemische Beschichtung umfassen, um eine Abscheidungsschicht mit einem ausreichenden Haftvermögen auf der Oberfläche des Substrats zu erzeugen. Zu viele Schritte machen die Beschichtungsbehandlung kompliziert. Die Durchführung der Behandlung verlangt auch eine wesentlich erweiterte Einrichtung. Es kommt vor, daß verschiedene Abschnitte der abgeschiedenen Schicht unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Zum Beispiel hat der in der Nähe der äußeren Schichtoberfläche befindliche Bereich eine bestimmte Zusammensetzung, und der Bereich in der Nähe der mit dem Substrat in Berührung befindlichen Oberfläche hat eine von den letztgenannten unterschiedliche Zusammensetzung. Das bedeutet, daß das Aluminiumsubstrat in eine Vielzahl von Beschichtungslösungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen beschichtet wird.

Bei Veränderung der Metallzusammensetzung der abzuschheidenden Schicht von einem Produkt zu einem anderen, wird jedes Produkt in einer unterschiedlichen Beschichtungslösung behandelt. Diese Verfahren erfordern eine Vielzahl von Beschichtungslösungen, d. h. diese Behandlungen verlangen eine Vielzahl von Beschichtungsbädern. Das verkompliziert die Beschichtungsbehandlung. Bei einer Vielzahl von Bädern, die jeweils unterschiedliche Lösungen aufnehmen, steigen die Einrichtungskosten und der Platzbedarf.

Bei den oben beschriebenen bekannten Beschichtungsverfahren wird das Aluminiumsubstrat in eine Beschichtungslösung eingetaucht. Dann wird Spannung zwischen den Elektroden angelegt. Im Ergebnis wird eine elektrochemisch abgeschiedene Schicht 52 auf der Oberfläche des Substrats 51 erzeugt, wie das in Fig. 14 gezeigt ist.

Die auf dem Substrat 51 abgeschiedene Schicht 52 hat Restspannung in der in Fig. 14 gezeigten Richtung. Als Ursache für die Entstehung der Restspannung wird folgendes angenommen. Jedes Metallion absorbiert während der Abscheidung der Schicht 52 Wasserstoffatome. Die absorbierten Wasserstoffatome bilden Wasserstoffgas, welches nach der Ausbildung der abgeschiedenen Schicht 52 nach außen entweicht. Letzteres führt zu einer mikroskopischen Porosität der abgeschiedenen Schicht 52, wodurch eine zum Mittelpunkt hin gerichtete Kraft erzeugt wird. Im Ergebnis wird eine Restspannung in die gezeigte Schrumpfrichtung erzeugt.

Die Restspannung in der abgeschiedenen Schicht 52 erzeugt oft Risse in der abgeschiedenen Schicht 52 oder bedingt ein Abblättern der Schicht 52 von dem Substrat 51.

Wenn das Material 51 eine in Fig. 15 gezeigte enge Vertiefung 53 hat, ist es für die Beschichtungslösung schwierig in die Vertiefung 53 zu gelangen und es ist noch schwieriger für diese den Boden der Vertiefung 53 zu erreichen. Letzteres führt oft dazu, daß die Vertiefung 53 keine elektrochemisch abgeschiedene Schicht 52 aufweist. Demzufolge gelingt es durch das bekannte Verfahren, die gewünschten beschichteten Produkte nicht herzustellen.

Die grundsätzliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Beschichtungsverfahren zur Verfügung zu stellen, das weniger Prozeßschritte sowie einen vereinfachten Beschichtungsprozeß unter Verwendung einfacherer Einrichtungen verlangt; desweiteren soll eine Abscheidungsschicht mit verbesserter Haftfestigkeit auf einem metallischen Substrat zur Ver-

füfung gestellt werden.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein verbessertes Beschichtungsverfahren zu schaffen, bei dem eine abgeschiedene Legierungsschicht mittels einer Metallbeschichtungslösung erzeugt wird, die zumindest zwei Arten von Metallionen enthält. Mit dem Verfahren sollen auch die Kosten und die erforderliche Aufstellfläche für die Beschichtungseinrichtung vermindert werden.

Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Beschichtungsverfahren zur Verfügung zu stellen, das die Entstehung von Brüchen und ein Abblättern der chemisch abgeschiedenen Schicht nach ihrer Erzeugung verhindert.

Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung einer chemisch abgeschiedenen Schicht auf ein metallisches Substrat mit einer Vertiefung zu schaffen. Durch dieses Verfahren sollen die inneren Wände der Vertiefung beschichtet werden.

Zur Lösung der oben genannten Aufgaben wird ein Verfahren zur Erzeugung einer chemisch abgeschiedenen Schicht auf einem metallischen Substrat zur Verfügung gestellt. Dieses Verfahren umfaßt einen Schritt, in dem auf die Oberfläche des Substrats eine zusammengesetzte Beschichtungslösung mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit einwirkt, welche Beschichtungslösung unlösliche Teilchen enthält, und von einer elektrisch leitfähigen Abgabereinrichtung abgegeben werden. Das Verfahren umfaßt auch einen Schritt, in dem die Substratoberfläche mit den von der Abgabereinrichtung abgegebenen unlöslichen Teilchen in der Beschichtungslösung abgetragen wird. Das Verfahren umfaßt außerdem einen Schritt, in dem zwischen dem Substrat und der Abgabereinrichtung, welche beide mittels der zusammengesetzten Beschichtungslösung elektrisch verbunden sind, Spannung angelegt wird, um auf die Substratoberfläche eine Schicht elektrochemisch abzuscheiden.

Die Merkmale der vorliegenden Erfindung sind in den Ansprüchen im einzelnen definiert. Die Erfindung sowie die dadurch gelösten Aufgaben und erfindungsgemäße Vorteile werden im folgenden unter Bezugnahme auf die nachfolgende Beschreibung vorteilhafter Ausführungsbeispiele und die begleitenden Zeichnungen näher erläutert, in denen:

Fig. 1 ist ein Diagramm, das eine Beschichtungseinrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt,

Fig. 2 ist eine Schnittansicht zur Darstellung des Substrats und einer nach einem ersten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung abgeschiedenen Schicht;

Fig. 3 ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Stromdichte und der Haftfestigkeit nach dem ersten Ausführungsbeispiel;

Fig. 4 ist eine graphische Darstellung der mitabgeschiedenen Menge als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit und der Größe der unlöslichen Teilchen gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel;

Fig. 5 ist eine Schnittansicht zur Darstellung der im zweiten, dritten und vierten Ausführungsbeispiel der Erfindung abgeschiedenen Schicht und des Substrats;

Fig. 6 ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und der Phosphorkonzentration in einer gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung abgeschiedenen Schicht;

Fig. 7 ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und der

Phosphorkonzentration einer gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel abgeschiedenen Schicht;

Fig. 8 ist eine Schnittansicht zur Erläuterung der Restspannung in einer abgeschiedenen Schicht gemäß dem dritten und vierten Ausführungsbeispiel der Erfindung;

Fig. 9 ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und der Restspannung in einer abgeschiedenen Schicht gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel;

Fig. 10 ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und der Restspannung in einer abgeschiedenen Schicht gemäß dem vierten Ausführungsbeispiel;

Fig. 11 ist eine Schnittansicht zur Darstellung eines Verfahrens zur Erzeugung einer abgeschiedenen Schicht auf ein Substrat gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung;

Fig. 12 ist eine Schnittansicht zur Darstellung des Substrats und der abgeschiedenen Schicht gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel;

Fig. 13 ist eine Schnittansicht zur Darstellung eines Verfahrens zur Erzeugung einer abgeschiedenen Schicht auf ein Substrat gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

Fig. 14 ist eine Schnittansicht zur Erläuterung der Restspannung in einer abgeschiedenen Schicht gemäß dem Stand der Technik; und

Fig. 15 ist eine Schnittansicht zur Darstellung des Substrats und der abgeschiedenen Schicht gemäß dem Stand der Technik.

Im folgenden wird ein erstes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die Fig. 1 bis 4 beschrieben.

Fig. 2 zeigt eine graphisch dargestellte Schnittansicht einer auf einem Aluminiumsubstrat 1 abgeschiedenen Schicht 2. Die Schicht 2 enthält eine aus Nickel bestehende Metallmatrix 3 sowie aus Siliziumcarbid bestehende unlösliche Teilchen 4, die mit der Matrix 3 gleichzeitig abgeschieden oder in dieser dispergiert sind. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht 2 beträgt zum Beispiel ca. 50 µm. Die unlöslichen Teilchen 4 haben eine durchschnittliche Teilchengröße von ca. 1,7 µm (unlösliche Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ca. 500 µm werden für eine Strahlbehandlung der Oberfläche des Substrats 1 mit den Teilchen 4 vermischt).

Die auf dem Substrat abgeschiedene Menge an unlöslichen Teilchen 4 wird vorzugsweise so gesteuert, daß sich diese Konzentration der unlöslichen Teilchen 4 in der Schicht 2 vom Substrat 1 zur äußeren Oberfläche der Schicht 2 hin allmählich ändert. Gemäß diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel erhöht sich die Konzentration der unlöslichen Teilchen 4 in der Metallmatrix 3 in Richtung vom Substrat 1 zur äußeren Oberfläche, so daß die Konzentration der unlöslichen Teilchen 4 an der Oberfläche, die mit dem Substrat 1 in Berührung ist, bei 0 Vol.-% liegt, während diese Konzentration an der äußeren Oberfläche 30 Vol.-% beträgt. Das bedeutet, daß die abgeschiedene Schicht 2 gemäß diesem Ausführungsbeispiel eine ungleichmäßige Konzentration der unlöslichen Teilchen 4 aufweist. Insbesondere ändert sich die Konzentration der unlöslichen Teilchen 4 mit der Dicke der abgeschiedenen Schicht.

Im folgenden wird eine Einrichtung zur elektrochemischen Abscheidung und Erzeugung der oben beschriebenen abgeschiedenen Schicht 2 näher erläutert.

Wie die Fig. 1 zeigt, hat die Einrichtung zur elektro-

chemischen Abscheidung ge- diesem Ausführungs-  
beispiel einen Behälter 13 mit einer darin angeordneten  
Rührvorrichtung 11 und einer Erwärmungsvorrichtung  
12. Der Behälter enthält eine zusammengesetzte Be-  
schichtungslösung, deren Zusammensetzung im folgen-  
den beschrieben wird. Ein Tisch 14 ist zur Aufnahme des  
Substrats 1 vorgesehen. Der Tisch 14 befindet sich über  
dem Behälter 13, wobei eine Düse 15 über dem Tisch 14  
angeordnet ist. Die Düse 15 ist mit einer Anode einer  
Stromquelle 16 verbunden, während der Tisch 14 mit  
der Kathode dieser Stromquelle 16 verbunden ist.

Eine Leitung 17 verbindet den Behälter 13 mit der  
Düse 15. Die Leitung 17 hat eine Pumpe 18. Im Betrieb  
wird durch die Pumpe 18 die zusammengesetzte Be-  
schichtungslösung von dem Behälter 13, in dem die Lö-  
sung gleichmäßig erwärmt und umgerührt wird, abge-  
pumpt und durch die Leitung 17 zu der Düse 15 geleitet.  
Die Düse 15 gibt die zusammengesetzte Beschichtungs-  
lösung ab (beispielsweise durch Versprühen), so daß die  
Lösung auf die Oberfläche des Substrats 1 auf dem  
Tisch 14 gelangt. Der Tisch 14 und die Düse 15 sind in  
einer kastenförmigen Sprühzelle 19 aufgenommen, so  
daß die abgegebene zusammengesetzte Beschichtungs-  
lösung nicht auf andere Elemente der Einrichtung  
spritzt.

Stromabwärts von der Pumpe 18 befindet sich in der  
Leitung 17 ein Hauptventil 21. Die Menge der von der  
Düse 15 abgegebenen zusammengesetzten Beschich-  
tungslösung wird durch ein teilweises oder volles Öff-  
nen oder Schließen des Ventils 21 gesteuert. Eine By-  
pass-Leitung 22 zur Umföhrung der Pumpe 18 steht  
alternativ zur Verfügung. Die Eingangsstelle der Um-  
föhrungsleitung 22 befindet sich stromaufwärts von der  
Pumpe 18 in der Leitung 17; die Umföhrungsleitung 22  
mündet stromabwärts von der Pumpe 18 in die Leitung  
17. In der Umföhrungsleitung 22 befindet sich ein weite-  
res Ventil 23. Die Regelung der Strömungsgeschwindig-  
keit der zusammengesetzten Beschichtungslösung, die  
durch die Umföhrungsleitung 22 geleitet und von der  
Düse 15 abgegeben wird, erfolgt durch teilweises oder  
volles Öffnen oder Schließen der Ventile 21 und 23.

Als Metallbeschichtungslösung in diesem Ausfö-  
hrungsbeispiel kann jede Art von Beschichtungslösung  
verwendet werden, die Metallionen enthält. Die Be-  
schichtungslösung könnte zum Beispiel sein: eine Nik-  
kelbeschichtungslösung, eine Kupferbeschichtungslö-  
sung, eine Zinkbeschichtungslösung, eine Zinnbeschich-  
tungslösung oder ein Gemisch dieser Beschichtungslö-  
sungen.

Die in diesem Ausführungsbeispiel verwendeten un-  
löslichen Teilchen 4, die in der Metallbeschichtungslö-  
sung dispergiert sind, können bestehen aus: Oxiden, wie  
zum Beispiel Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Silizium-  
oxid, Titanoxid, Ceroxid oder aus einer Mischung aus  
zwei oder mehreren dieser Oxide, Karbiden, wie zum  
Beispiel Siliziumkarbid und Titankarbid, Nitriden, wie  
zum Beispiel Siliziumnitrid und Bornitrid, oder aus orga-  
nischen Polymerpulvern, wie zum Beispiel aus Fluor-  
harzpulvern, Polyamidpulvern und Polyethylenpulvern.  
In diesem Ausführungsbeispiel können die unlöslichen  
Teilchen 4 auch aus einem anderen Material bestehen,  
wenn es in der Metallbeschichtungslösung unlöslich ist,  
darin dispergiert werden kann und außerdem ausrei-  
chend hart ist, um eine auf dem Substrat ausgebildete  
Oxidschicht zu entfernen.

Der Bereich, in dem sich die durchschnittliche Größe  
der unlöslichen Teilchen befindet reicht vorzugsweise  
von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$ .

Die Konzentration (dispergierte Menge) der unlösli-  
chen Teilchen in der Metallbeschichtungslösung befin-  
det sich vorzugsweise im Bereich von 1 g/l bis 1000 g/l,  
insbesondere von 10 g/l bis 500 g/l.

Die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Be-  
schichtungslösung beträgt vorzugsweise 6 m/s, insbe-  
sondere 10 m/s, vorzugsweise 12 m/s. Die Strömungs-  
geschwindigkeit muß jedoch niedrig genug sein, um eine  
Verformung des metallischen Substrats zu vermeiden.

In diesem Ausführungsbeispiel enthält die Beschich-  
tungslösung eine Metallbeschichtungslösung und die  
unlöslichen Teilchen 4. Eine geeignete Zusammenset-  
zung der Metallbeschichtungslösung ist zum Beispiel  
 $\text{NiSO}_4$  (300g/l),  $\text{NiCl}_2$  (60g/l) und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (40g/l), wobei  
die Konzentration der in der Lösung enthaltenen (di-  
spergierten) unlöslichen Teilchen 4 ca. 50g/l beträgt.

Die Beschichtungsbedingungen werden vorzugswei-  
se so gewählt, daß die Temperatur der zusammenge-  
setzten Beschichtungslösung durch die Erwärmungs-  
vorrichtung 12 auf 55°C gehalten wird, der pH-Wert  
und die Stromdichte ca. 4,5 bzw.  $40 \times 10^2 \text{ A/m}^2$  betra-  
gen, und die Einwirkzeit (Beröhrungsintervall) der Be-  
schichtungslösung bei ca. 480 Sekunden liegt.

Im folgenden wird ein Beschichtungsverfahren zur  
Erzeugung einer elektrochemisch abgeschiedenen  
Schicht 2 unter Verwendung der oben genannten Be-  
schichtungseinrichtung beschrieben.

Das Substrat 1 wird auf den Tisch 14 positioniert.  
Dann wird die Stromversorgungseinheit 16 aktiviert,  
um die Pumpe 18 anzutreiben. Es soll angemerkt wer-  
den, daß am Anfang des Prozesses das Ventil 23 ganz  
geschlossen und das Hauptventil 21 voll geöffnet ist. Die  
Beschichtungslösung wird mittels der Pumpe 18 solange  
durch die Leitung 17 befördert, bis die Beschichtungslö-  
sung von der Düse 15 abgegeben und von der Oberflä-  
che des Substrats 1 empfangen wird. Die Strömungsge-  
schwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung ist  
zum Beispiel 12 m/s. Die Abgabe der Lösung mit hoher  
Strömungsgeschwindigkeit föhrt dazu, daß die Oxid-  
schicht auf dem Substrat 1 durch die in der Lösung  
befindlichen unlöslichen Teilchen 4 (im wesentlichen  
Großteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengrö-  
ße von 500  $\mu\text{m}$ ) entfernt wird.

Die Abgabe der Beschichtungslösung von der Düse  
15 föhrt auch dazu, daß die Düse 15 mit dem Substrat 1  
elektrisch verbunden wird. Die Düse 15 dient als Anode  
und das Substrat 1 dient als Kathode. Das Anlegen einer  
Spannung zwischen der Düse 15 und dem Substrat 1  
föhrt dazu, daß in der Lösung befindliche Metallionen  
auf die Metallmatrix 3 abgeschieden werden. Die abge-  
schiedene Matrix 3 bildet die elektrochemisch abge-  
schiedene Schicht 2.

Da die Beschichtungslösung, wie bereits oben be-  
schrieben, mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit  
abgegeben wird, werden die unlöslichen Teilchen 4  
nicht auf das Substrat 1 adsorbiert. Vielmehr werden die  
unlöslichen Teilchen von der Oberfläche des Substrats 1  
verdrängt, so daß von der Metallmatrix 3 im wesentli-  
chen keine unlöslichen Teilchen 4 festgehalten werden.  
Dementsprechend hat die Metallmatrix 3 in einem Be-  
reich in unmittelbarer Nähe zum Substrat 1 eine relativ  
hohe Reinheit.

Die Strömungsgeschwindigkeit der von der Düse 15  
abgegebenen Beschichtungslösung wird anschließend  
durch Schließen des Hauptventils 21 oder Öffnen des  
weiteren Ventils 23 allmählich herabgesetzt. Dadurch  
wird die vom Substrat 1 empfangene Menge der Be-  
schichtungslösung verringert. Durch ständige Herabset-

zung der Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung wird die Konzentration der unlöslichen Teilchen 4 in der erzeugten Schicht 2 von der Innenoberfläche der abgeschiedenen Schicht 2 zu der äußeren Oberfläche hin während des Beschichtungsvorgangs erhöht.

Im folgenden werden die Wirkungen und Vorteile des ersten Ausführungsbeispiels gemäß der vorliegenden Erfindung erläutert.

Gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel wird das Substrat 1 durch die Beschichtungslösung anfänglich mit einer relativ hohen Strömungsgeschwindigkeit kontaktiert. Dadurch wird die Oxidschicht auf dem aus Aluminium bestehendem Substratmaterial 1 beseitigt und es bildet sich eine abgeschiedene Schicht 2 aus. Dabei weist diese anfänglich abgeschiedene Schicht 2 eine hohe Haftung am Substrat 1 auf. Letzteres führt zu einer wesentlichen Verringerung der Anzahl der Schritte zur Ausbildung von elektrochemisch abgeschiedenen Schichten im Vergleich zum Stand der Technik. Dabei werden das Verfahren und die verwendete Ausrüstung vereinfacht. Dementsprechend werden auch die Beschichtungskosten beträchtlich abgesenkt. Die Haftung der abgeschiedenen Schicht 2 nach dem ersten Ausführungsbeispiel ist genauso gut wie diejenige im Stand der Technik, weil die abgeschiedene Schicht 2 erst nach Beseitigung der Oxidschicht auf dem Substrat 1 erzeugt wird.

Im ersten Ausführungsbeispiel wird die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung geregelt. Das erlaubt die Menge der mitabgeschiedenen unlöslichen Teilchen 4 in der Metallmatrix 3 Tiefenrichtung der Schicht zu steuern. Die Beschichtungslösung wird von der Düse 15 abgegebenen und ihre Strömungsgeschwindigkeit wird allmählich herabgesetzt. Demzufolge wird die gleichzeitig abgeschiedene Menge der unlöslichen Teilchen 4 in der erzeugten Schicht 2 in Richtung vom Substrat 1 zu der äußeren Schichtoberfläche erhöht. Im Ergebnis wird eine Haftfestigkeit der abgeschiedenen Schicht 2 auf dem Substrat 1 bei gleichzeitiger hoher Abriebfestigkeit der äußeren Oberfläche erzielt.

In diesem Ausführungsbeispiel werden unlösliche Teilchen 4 mit unterschiedlichen Teilchengrößen in der Beschichtungslösung vermischt. Die höhere kinetische Energie der größeren Teilchen 4 bewirkt eine allmähliche Beseitigung der auf dem Substrat 1 befindlichen Oxidschicht. Die kleineren Teilchen 4 werden mitabgeschieden und in der Metallmatrix 3 dispergiert. Dadurch wird das oben genannte Ergebnis erzielt.

Im folgenden werden die experimentelle Vorgehensweise und die Versuchsergebnisse zur Bestätigung der oben erwähnten Wirkungen beschrieben.

Im ersten Ausführungsbeispiel wird die Stromdichte verändert, um elektrochemisch abgeschiedene Schichten 2 mit unterschiedlicher Haftfestigkeit zu erzielen. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 8 m/s und die Strommenge 55C. Die Stromdichten in diesem Versuch sind  $40 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ ,  $80 \times 10^2 \text{ A/m}^2$  und  $135 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ . Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt. Die Untersuchung der Haftfestigkeit wurde nach dem japanischen Industriestandard (JIS) 8504 durchgeführt.

Wie der Fig. 3 zu entnehmen ist, hat die nach diesem Ausführungsbeispiel abgeschiedene Schicht eine Haftfestigkeit, die nicht wesentlich niedriger als die im Stand der Technik erzielte Haftfestigkeit (Zinktauchverfahren:  $300 \text{ kgf/cm}^2$ ) ist. Bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit wurde die Haftfestigkeit der abge-

schiedenen Schicht 2 mit steigender Stromdichte erhöht.

Im zweiten Ausführungsbeispiel wurden die Strömungsgeschwindigkeit der Beschichtungslösung und die Teilchengröße der unlöslichen Teilchen 4 verändert. Die restlichen Beschichtungsbedingungen waren im wesentlichen die gleichen, wie oben beschrieben. Die Metallbeschichtungslösung enthielt  $\text{NiSO}_4$  (300g/l),  $\text{NiCl}_2$  (60g/l),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (40g/l). Die Konzentration (dispergierte Menge) der unlöslichen Teilchen 4 (dispergiert) betrug 50g/l. Die Beschichtungsbedingungen wurden so eingestellt, daß die Temperatur der Beschichtungslösung durch die Erwärmungsvorrichtung 12 auf  $55^\circ\text{C}$  gehalten wurde, während der pH-Wert und die Stromdichte bei 4,5 bzw.  $40 \times 10^2 \text{ A/m}^2$  lagen, und die Berührungszeit (Einwirkzeit) der Beschichtungslösung 480 Sekunden betrug. Die Untersuchungsergebnisse sind in Fig. 4 gezeigt.

Wie der Fig. 4 zu entnehmen ist, ändert sich die Menge der auf dem Substrat 1 abgeschiedenen unlöslichen Teilchen 4 als Funktion von der Strömungsgeschwindigkeit und unabhängig von der Teilchengröße der in der Beschichtungslösung dispergierten Teilchen 4. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von nicht viel mehr als 0 m/s wurden zum Beispiel 20 bis 30 Vol.-% der unlöslichen Teilchen 4 mitabgeschieden und die Menge der mitabgeschiedenen Teilchen 4 nahm mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ab. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 3 m/s bis ca. 4 m/s betrug die Menge der mitabgeschiedenen unlöslichen Teilchen 4 ca. 0 Vol.-% für eine jede Lösung. Diese Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die Menge der mit abgeschiedenen unlöslichen Teilchen durch eine geeignete Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit leicht und wirkungsvoll gesteuert werden kann.

Im folgenden wird unter Bezugnahme auf die Fig. 1, 5, 6 und 7 ein zweites Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung beschrieben. Weil die meisten Merkmale dieses Ausführungsbeispiels die gleichen wie beim ersten Ausführungsbeispiel sind, wird im folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen.

Fig. 5 ist eine Schnittansicht zur Darstellung der abgeschiedenen Schicht 2, die auf einem Substrat 1 aus Aluminium ausgebildet ist. Die abgeschiedene Schicht 2 besteht aus Nickel und Phosphor. In diesem Ausführungsbeispiel ist die Phosphorkonzentration an der äußeren Oberfläche (der oberste Bereich in der Figur) am höchsten und nimmt in Richtung zum Substrat hin ab. Das bedeutet mit anderen Worten, daß die Nickelkonzentration in der Nähe des Substrats am höchsten ist und zur äußeren Oberfläche der abgeschiedenen Schicht 2 hin abnimmt.

Die abgeschiedene Schicht 2 gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel wird mittels der im ersten Ausführungsbeispiel beschriebenen Beschichtungseinrichtung erzeugt.

Im zweiten Ausführungsbeispiel kann jede Metallbeschichtungslösung verwendet werden, vorausgesetzt sie enthält zwei oder mehr Arten von Ionen. Die Ionen können (A) eine Kombination eines Metalls und eines Nichtmetalls (z. B. Nickel + Phosphor, Nickel + Bor oder Nickel + Phosphor + Bor) oder (B) eine Kombination eines Metalls mit einem weiteren Metall (Nickel + Kupfer, Nickel + Eisen oder Gold + Vanadium + Kupfer) darstellen.

Bei Verwendung einer Kombination aus Metall und Nichtmetall, werden die Metallelemente durch elektrische Abscheidung abgeschieden, während die Nichtmetalle durch elektrische Abscheidung nicht abgeschieden werden. Die abgeschiedene Menge von Metall-Nicht-

metall Kombinationen ändern in Abhängigkeit von Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit. Letzteres wird im folgenden erläutert. Nichtmetall-Elemente werden an dem an der Kathode durch galvanische Abscheidung abgeschiedenen Metall adsorbiert. Das Metall wird auf die adsorbierten nicht metallischen Elemente abgeschieden, um das Nichtmetall zu bedecken. Es wird angenommen, daß abgeschiedene Legierungsschichten, die aus metallischen und nicht metallischen Elementen bestehen, auf diese Weise erzeugt werden. Bei den Metallkombinationen (B) werden die Metallionen galvanisch abgeschieden. Deswegen führt eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Erhöhung der Menge des abgeschiedenen Metalls, das ein hohes Abscheidungspotential aufweist.

Die in diesem Ausführungsbeispiel verwendete Beschichtungslösung enthält Sulfamitsäure-Nickel  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  ( $430\text{kg/m}^3$ ), Nickelchlorid  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  ( $15\text{kg/m}^3$ ), Borsäure  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$  ( $45\text{kg/m}^3$ ), Saccharin  $[\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}]$  ( $5\text{kg/m}^3$ ). Die Lösung enthält desweiteren Hypophosphorsäure  $[\text{H}_3\text{PO}_2]$  ( $0,5\text{kg/m}^3$ ).

Die Beschichtungsbedingungen gemäß diesem Ausführungsbeispiel sind vorzugsweise so gewählt, daß die Temperatur der Beschichtungslösung durch die Erwärmungseinrichtung 12 bei  $328\text{K}$  gehalten wird, der pH-Wert und die Stromdichte ca.  $2,0$  bzw. ca.  $80 \times 10^2 \text{ A/m}^2$  betragen, und die Berührungszeit (Einwirkzeit der Beschichtungslösung) ca.  $480$  Sekunden beträgt. Es soll angemerkt werden, daß diese Angaben nur Beispiele darstellen.

Im folgenden wird das Beschichtungsverfahren zur Erzeugung einer elektrochemisch abgeschiedenen Schicht 2 unter Verwendung der oben genannten Beschichtungseinrichtung beschrieben.

Das Substrat 1 wird auf den Tisch 14 gelegt. Dann wird die Stromversorgungseinheit 16 aktiviert, um die Pumpe 18 anzutreiben. Die Öffnungen des weiteren Ventils 23 und des Hauptventils 21 werden entsprechend eingestellt. Dadurch wird die Beschichtungslösung durch die Leitung 17 mittels der Pumpe 18 befördert, um dann von der Düse 15 abgegeben und von der Oberfläche des Substrats 1 aufgenommen zu werden. Die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung wird dabei relativ hoch gehalten.

Durch die Abgabe der Beschichtungslösung von der Düse 15 werden die Düse 15 und das Substrat 1 elektrisch miteinander verbunden. Die Düse 15 dient als Anode und das Substrat 1 dient als Kathode. Das Anlegen von Spannung zwischen der Düse 15 und dem Substrat 1 führt dazu, daß die Metallionen (Nickel und Phosphor) in der Metallbeschichtungslösung als Metallmatrix abgeschieden wird. Die abgeschiedene Matrix bildet die Schicht 2.

Die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung wird vorzugsweise gesteuert. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt zum Beispiel anfänglich  $1 \text{ m/s}$  und wird dann allmählich auf  $6 \text{ m/s}$  erhöht. Bei einer relativ niedrigen Strömungsgeschwindigkeit ist die Phosphormenge, die dem abgeschiedenen Nickel zugeführt wird, relativ klein.

Dementsprechend ist auch die infolge der Nickelabscheidung adsorbierte Phosphormenge klein. Aus diesem Grund führt eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Lösung zu einer niedrigen Phosphorkonzentration in der abgeschiedenen Legierungsschicht 2. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit andererseits relativ hoch ist, wird die dem abgeschiedenen Nickel zugeführte Phosphormenge relativ hoch.

Dementsprechend wird im Gegenteil zum oben beschriebenen Fall, durch das abgeschiedene Nickel eine größere Menge an Phosphor adsorbiert. Somit führt eine höhere Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Lösung zu einer höheren Phosphorkonzentration in der abgeschiedenen Schicht 2. Wie bereits oben dargelegt, wird die Legierungszusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht 2 vorzugsweise durch die Einregelung der Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung gesteuert.

Im folgenden werden die sich aus dem zweiten Ausführungsbeispiel ergebenden Funktionen und Wirkungen beschrieben.

Gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel wird die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht 2 in einfacher Weise durch eine geeignete Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung gesteuert. Somit wird gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung im Gegensatz zu dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, bei dem unterschiedliche Arten von Beschichtungslösungen erforderlich sind, die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht 2 unter Verwendung einer einzigen Art von Beschichtungslösung verändert. Das führt zu einer beträchtlichen Vereinfachung des Beschichtungsprozesses.

Im Gegensatz zu dem bekannten Verfahren, erfordert dieses Ausführungsbeispiel ein einziges Beschichtungsbad. Dementsprechend werden die Beschichtungskosten und der für die Aufstellung der Beschichtungseinrichtung erforderliche Raum reduziert.

Gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel wird die Metallzusammensetzung entsprechend der Tiefe der abgeschiedenen Schicht 2 durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung verändert. Letzteres führt zu einer sukzessiven Änderung der Legierungszusammensetzung der abgeschiedenen Monoschicht 2 als Funktion der Schichtdicke ohne die Notwendigkeit, eine Vielzahl von Schichten zu erzeugen. Demzufolge erfolgt keine Schichtaufspaltung (Delaminierung) der abgeschiedenen Schicht 2.

Gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel ist die anfängliche Strömungsgeschwindigkeit der Beschichtungslösung relativ niedrig und wird allmählich erhöht. Letzteres erhöht die Nickelkonzentration in der Nähe des Substrats 1. Das aus Aluminium bestehende Substrat 1 adsorbiert mehr Nickel als Phosphor. Deswegen erhöht die hohe Nickelkonzentration die Haftung zwischen dem Substrat 1 und der abgeschiedenen Schicht 2. Die Phosphorkonzentration wird durch allmähliche Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung in Richtung zur äußeren Oberfläche der Schicht erhöht. Letzteres steigert die Härte der äußeren Oberfläche der Schicht, weil eine höhere Phosphorkonzentration die Materialhärte erhöht. Wie bereits oben dargelegt, ist es gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel möglich, die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht 2 zu steuern, um bestimmte Anwendungen zu ermöglichen und notwendige Charakteristiken zu erreichen.

Im folgenden werden die Verfahren und Ergebnisse von Untersuchungen beschrieben, die zur Bestätigung der oben genannten Effekte durchgeführt wurden. Bei diesen Untersuchungen wurden die oben beschriebene Beschichtungslösung und das Aluminiumsubstrat 1 verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung wurde verändert. Die



Phosphorkonzentration der abgeschiedenen Schicht 2 wurde gemessen. Die Dicke der abgeschiedenen Legierungsschicht 2 war 60 µm. Die Untersuchungsergebnisse sind in den Fig. 6 und 7 gezeigt. Fig. 6 und 7 zeigen Fälle, in denen die Konzentration der Hypophosphorsäure ( $H_3PO_2$ ) in der Beschichtungslösung 0,5 kg/m<sup>3</sup> bzw. 5,0 kg/m<sup>3</sup> betrug.

Wie die Fig. 6 und 7 zeigen, erhöht sich die Phosphorkonzentration in der abgeschiedenen Schicht 2 mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit. Die Figuren zeigen auch, daß niedrige Strömungsgeschwindigkeiten eine niedrige Phosphorkonzentration in der Schicht 2 zur Folge haben. Es ist auch zu entnehmen, daß die Nickelkonzentration in den Bereichen niedriger Strömungsgeschwindigkeit ansteigt. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß das Beschichtungsverfahren gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung eine einfache Steuerung der Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht 2 gewährleistet. Dementsprechend wird eine abgeschiedene Legierungsschicht 2 mit einer gewünschten Zusammensetzung erhalten.

Im folgenden wird anhand der Fig. 1, 8, 9 und 10 ein drittes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung beschrieben. Weil dieses Ausführungsbeispiel größtenteils dem ersten und zweiten Ausführungsbeispiel entspricht, wird im folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen.

Fig. 5 ist eine Schnittansicht zur Darstellung einer auf einem Aluminiumsubstrat 1 durch elektrochemische Abscheidung erzeugten Schicht 2. Die abgeschiedene Schicht 2 besteht aus Nickel. Die abgeschiedene Schicht 2 gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel wird durch die im ersten Ausführungsbeispiel beschriebene Beschichtungseinrichtung erzeugt. Die Metallbeschichtungslösung gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel kann eine jede sein, vorausgesetzt, sie enthält Metallionen. Die Beschichtungslösung kann eine Nickelbeschichtungslösung, Kupferbeschichtungslösung, Zinkbeschichtungslösung, Zinnbeschichtungslösung darstellen, oder aus Kombinationen dieser Beschichtungslösungen bestehen.

Die in diesem Ausführungsbeispiel verwendeten unlöslichen Teilchen, die in der Metallbeschichtungslösung dispergiert sind können bestehen aus Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliziumoxid, Titanoxid, Ceroxid oder aus einer Kombination von zwei oder mehreren dieser Oxide, Karbiden wie zum Beispiel Siliziumkarbid und Titankarbid, Nitriden wie beispielsweise Siliziumnitrid und Bornitrid, oder aus organischen Polymerpulvern, wie zum Beispiel Fluorharzpulver, Polyamidpulver und Polyethylenpulver. Die unlöslichen Teilchen gemäß diesem Ausführungsbeispiel können auch aus einem anderen Material als die vorerwähnten bestehen, vorausgesetzt dieses Material ist in der Metallbeschichtungslösung unlöslich und dispergierbar, und weist darüber hinaus eine vorbestimmte Härte auf.

Die durchschnittliche Größe der unlöslichen Teilchen befindet sich vorzugsweise im Bereich von 0,1 µm bis 1.000 µm.

Die Konzentration (dispergierte Menge) der unlöslichen Teilchen in der Metallbeschichtungslösung beträgt vorzugsweise von 1 g/l bis 1.000 g/l, insbesondere von 10 bis 500 g/l, ist jedoch nicht auf eine bestimmte Konzentration beschränkt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Substratoberfläche durch die Metallbeschichtungslösung bei einer bestimmten niedrigen Strömungsgeschwindigkeit

behandelt. Letzteres unterscheidet sich vom herkömmlichen Verfahren, bei dem ein Substrat in die Beschichtungslösung eingetaucht wird. Die Beschichtungslösung wird von der Düse 15 abgegeben. In der Anfangsphase der Beschichtung muß die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung hoch genug sein, damit keine Wasserstoffatome in der sich auf dem metallischen Substrat bildenden Schicht absorbiert werden.

Die Beschichtungslösung gemäß diesem Ausführungsbeispiel besteht aus Sulfaminsäure-Nickel [ $Ni(NH_2SO_4) \cdot 4H_2O$ ] (430 kg/m<sup>3</sup>), Nickelchlorid [ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ] (15 kg/m<sup>3</sup>), Borsäure [ $H_3BO_3$ ] (45 kg/m<sup>3</sup>), Saccharin [ $C_7H_5NO_3S$ ] (5 kg/m<sup>3</sup>). Die Beschichtungsbedingungen gemäß diesem Ausführungsbeispiel werden vorzugsweise so gewählt, daß die Temperatur der Beschichtungslösung mittels der Erwärmungseinrichtung 12 auf 328 K gehalten wird, der PH-Wert und die Stromdichte ca. 2,0 bzw. ca.  $40 \times 10^2$  A/m<sup>2</sup> betragen, und die Berührungszeit (Einwirkzeit) der Beschichtungslösung ca. 480 Sekunden beträgt. Es soll hervorgehoben werden, daß diese Angaben nur Beispiele darstellen.

Im folgenden wird das Verfahren zur Erzeugung der abgeschiedenen Schicht 2 unter Verwendung der oben genannten Beschichtungseinrichtung beschrieben.

Das Substrat 1 wird auf den Tisch 14 gelegt. Die Stromversorgungseinheit 16 wird aktiviert, um die Pumpe 18 anzutreiben. Die Öffnungen des Ventils 23 und des Hauptventils 21 werden in geeigneter Weise eingestellt. Dadurch wird mittels der Pumpe 18 Beschichtungslösung durch die Leitung 17 befördert, um diese von der Düse 15 abzugeben und auf die Oberfläche des Substrats 1 zu verteilen. Die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung wird relativ hoch gehalten.

Die Abgabe der Beschichtungslösung von der Düse 15 bewirkt eine elektrische Verbindung zwischen der Düse 15 und dem Substrat 1. Die Düse 15 dient als Anode und das Substrat 1 dient als Kathode. Das Anlegen von Spannung zwischen der Düse 15 und dem Substrat 1 bewirkt die Abscheidung von in die Metallbeschichtungslösung enthaltenen Metallionen (Nickel) in Form einer Metallmatrix. Die abgeschiedene Matrix führt zur Erzeugung der Schicht 2. Die abgeschiedene Schicht 2 wird durch die unter Druck von der Düse 15 abgegebene Beschichtungslösung erzeugt. Dementsprechend hat die erzeugte Schicht 2 eine Restspannung in Erstreckungsrichtung, bzw. in der in Fig. 8 gezeigten horizontalen Richtung.

Im folgenden werden die Funktionen und Wirkungen gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung beschrieben.

Gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel wird die feste abgeschiedene Schicht 2 nicht durch Eintauchen des Substrats 1 in die Beschichtungslösung erzeugt, sondern durch das Einwirken einer Metallbeschichtungslösung mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit auf das Substrat 1 ausgebildet. Insbesondere in diesem Ausführungsbeispiel ist die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung ausreichend hoch, um eine Absorption von Wasserstoffatomen in der abgeschiedenen Schicht 2 vorzubeugen. Einmal in der Schicht absorbiert, werden Wasserstoffatome als Wasserstoffgas von der fertig ausgebildeten Schicht abgeschieden und bewirken dabei eine mikroskopische Porosität der Schicht. Die Entstehung dieser Porosität in der fertigen Schicht 2 wird gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel in der oben genannten Weise vermieden.



Die abgeschiedene Schicht 2 wird mittels einer unter hohem Druck aus der Düse 15 abgegebenen Beschichtungslösung erzeugt. Im Ergebnis entsteht eine Restspannung, die, wie Fig. 8 zeigt, als eine nach außen wirkende (expandierende) Kraft wirkt. Die Restspannung, deren Richtung in Fig. 8 dargestellt ist, verbessert die Haftung an der Grenzfläche der abgeschiedenen Schicht zum Substrat 1. Dadurch wird die Entstehung von Rissen in der abgeschiedenen Schicht 2 unterdrückt.

Gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel beträgt die Strömungsgeschwindigkeit der Beschichtungslösung 4 m/s. Dadurch werden die oben genannten Wirkungen erzielt.

Beim herkömmlichen Verfahren wird ein Substrat in eine Beschichtungslösung zur Erzeugung der abgeschiedenen Schicht eingetaucht. Im Gegensatz zu diesem Verfahren, wird gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung die abgeschiedene Schicht dadurch erzeugt, daß eine Beschichtungslösung von einer Düse abgegeben wird, um auf das Substrat einzuwirken. Dadurch entfällt die Notwendigkeit eines großen Behälters, in dem das ganze Substrat in der Beschichtungslösung eingetaucht wird. Somit wird die Einrichtung vereinfacht und die Kosten werden gesenkt.

Gemäß dem dritten Ausführungsbeispiel besteht das Substrat 1 aus Aluminium. Deswegen kann eine plastische Deformation des Substrats 1 infolge der relativ hohen Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Lösung nicht ausgeschlossen werden. Die Folge davon ist eine Expansionsspannung in der abgeschiedenen Schicht 2 in Ausdehnungsrichtung. Dadurch wird die Haftung der abgeschiedenen Schicht auf dem Substrat 1 verbessert. Somit werden in effektiver Weise Risse in der erzeugten Schicht 2 vermieden. Da das Substrat 1 aus Aluminium besteht, können sich darauf Oxidschichten bilden. Gemäß diesem Ausführungsbeispiel wird die ausgebildete Oxidschicht ohne weitere, speziell zu diesem Zweck vorgesehene Schritte entfernt. Dadurch wird die Anzahl der Schritte des Beschichtungsverfahrens gemäß diesem Ausführungsbeispiel verringert.

Im folgenden werden die Verfahren und Ergebnisse der Untersuchungen beschrieben, die zur Bestätigung der Tatsache durchgeführt wurden, daß die oben beschriebene Schicht 2 eine expandierende Restspannung aufweist.

Bei dieser Untersuchung wurde das oben beschriebene Aluminiumsubstrat, die Beschichtungslösung mit der oben genannten Zusammensetzung sowie die oben beschriebene Beschichtungseinrichtung verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit der Beschichtungslösung wurde verändert. Die Restspannung der bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten abgeschiedenen Schichten wurde gemessen. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht betrug 60 µm. Die Untersuchungsergebnisse sind in Fig. 9 gezeigt.

Fig. 9 zeigt, daß die expandierende Restspannung mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ansteigt. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit im Gegenteil dazu 0 ist (d. h., wenn quasi das bekannte Eintauchverfahren verwendet wird), so ist die Restspannung zu groß und wirkt horizontal in Schrumpfrichtung. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß beim dritten Ausführungsbeispiel die abgeschiedene Schicht eine Restspannung in Expansionsrichtung aufweist. Diese Restspannung in Expansionsrichtung unterdrückt die Entstehung von Rissen in der ausgebildeten Schicht.

Im folgenden wird ein viertes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die

Fig. 1, 8, 9 und 10 beschrieben. Weil dieses Ausführungsbeispiel im wesentlichen dem dritten Ausführungsbeispiel entspricht, wird im folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen.

Beim vierten Ausführungsbeispiel wird die im dritten Ausführungsbeispiel verwendete Beschichtungslösung eingesetzt, die als unlösliche Teilchen Siliziumkarbid (SiC-Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 300 µm) aufweist. Die Konzentration der unlöslichen Teilchen in der Beschichtungslösung beträgt 10 g/l.

Im folgenden werden die Funktionen und Wirkungen des vierten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung beschrieben. Zur Ausbildung der abgeschiedenen Schicht 2 wird die gleiche Beschichtungseinrichtung wie im ersten Ausführungsbeispiel verwendet.

Gemäß dem vierten Ausführungsbeispiel wird durch die Einwirkung einer Metallbeschichtungslösung mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit auf das Substrat 1 eine feste Schicht 2 ausgebildet. Demzufolge führt das vierte Ausführungsbeispiel zu den gleichen Wirkungen wie beim dritten Ausführungsbeispiel.

Die Metallbeschichtungslösung gemäß dem vierten Ausführungsbeispiel enthält darin dispergierte unlösliche Teilchen. Demzufolge wird bei der Abgabe der Beschichtungslösung von der Düse 15 durch die unlöslichen Teilchen die Oberfläche des Substrats beansprucht. Diese Beanspruchung wandelt sich in Restspannung um, die in Expansionsrichtung auf dem Substrat 1 wirkt. Dementsprechend hat die auf dem Substrat 1 abgeschiedene Schicht 2 eine Restspannung in Expansionsrichtung. Letzteres führt zu den oben genannten Effekten.

Gemäß dem vierten Ausführungsbeispiel wird während der Ausbildung der Schicht 2 durch die in der abgegebenen Beschichtungslösung enthaltenen unlöslichen Teilchen eine ständige Belastung auf die wachsende Schicht 2 ausgeübt. Im Ergebnis wird entlang der ganzen Schichttiefe der abgeschiedenen Schicht 2 eine Restspannung aufgebaut. Dadurch werden die oben genannten Wirkungen erzielt.

Im folgenden werden die Verfahrensschritte und Ergebnisse von Untersuchungen beschrieben, die durchgeführt wurden, um zu bestätigen, daß die aufgebaute Abscheidungsschicht eine Restspannung in Expansionsrichtung aufweist. In diesem Experiment wurden auf das oben genannte Aluminiumsubstrat, Beschichtungslösungen mit den oben genannten Zusammensetzungen (d. h. Beschichtungslösungen mit unlöslichen Teilchen und Beschichtungslösungen, die keine unlöslichen Teilchen aufweisen) und die oben genannte Beschichtungseinrichtung verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung wurde verändert. Die Restspannung der bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten erzeugten Schichten wurde gemessen. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht betrug 60 µm. Die Untersuchungsergebnisse sind in Fig. 10 gezeigt.

Fig. 10 zeigt, daß die in Expansionsrichtung vorhandene Restspannung mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit genauso beim vierten Ausführungsbeispiel, als auch beim dritten Ausführungsbeispiel wächst. Im Gegensatz dazu, ist die Restspannung in Schrumpfrichtung zu groß wenn die Strömungsgeschwindigkeit bei 0 liegt (d. h. wenn das bekannte Tauchbeschichtungsverfahren verwendet wird).

Außerdem bewirkt die unlösliche Teilchen enthaltene Beschichtungslösung eine größere Restspannung in

Expansionsrichtung der abgeschiedenen Schicht 2 im Vergleich zu einer Beschichtungslösung, die keine unlöslichen Teilchen enthält. Dementsprechend wird im vierten Ausführungsbeispiel die Entstehung von Restspannungen in Expansionsrichtung der abgeschiedenen Schicht gewährleistet, wodurch die Entstehung von Rissen in der abgeschiedenen Schicht 2 in wirkungsvoller Weise unterdrückt wird.

Im folgenden wird unter Bezugnahme auf die Fig. 1, 11 und 12 ein fünftes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung beschrieben.

Das fünfte Ausführungsbeispiel entspricht im wesentlichen den vorangehenden Ausführungsbeispielen 1 bis 4. Aus diesem Grund wird im folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen.

Fig. 12 zeigt eine Schnittansicht zur Darstellung der abgeschiedenen Schicht 2, die auf der Oberfläche eines Aluminiumsubstrats 1 (im folgenden nur als Substrat bezeichnet) ausgebildet ist. Die abgeschiedene Schicht 2 besteht aus Nickel.

Gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel hat das Substrat 1 Vorsprünge 3. Gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel ist die elektrochemisch abgeschiedene Schicht 2 sowohl an der äußeren Wand der Vorsprünge 3, als auch an den inneren Wänden der Vertiefung 4 ausgebildet.

Die abgeschiedene Schicht 2 gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel ist unter Verwendung der beim ersten Ausführungsbeispiel verwendeten Beschichtungsrichtung ausgebildet. Im fünften Ausführungsbeispiel wird dieselbe Beschichtungslösung, wie im zweiten Ausführungsbeispiel verwendet. Auch die Temperatur der Lösung, der PH-Wert und die Stromdichte sind die gleichen wie im zweiten Ausführungsbeispiel.

Im folgenden wird ein unter Verwendung der oben genannten Beschichtungseinrichtung verwirklichtes Verfahren zur Erzeugung der Schicht 2 beschrieben.

Das Substrat 1 wird auf den Tisch 14 gelegt. Dann wird die Stromversorgungseinrichtung 16 aktiviert, um die Pumpe 18 zu betätigen. Die Öffnungen des Hauptventils 21 und des weiteren Ventils 23 werden in geeigneter Weise eingestellt. Zur Ausbildung der abgeschiedenen Schicht 2 entlang der ganzen nach oben gerichteten Oberfläche des Substrats 1 muß zumindest der Tisch 14 oder die Düse 15 bewegt werden (alternativ dazu kann eine Vielzahl von Düsen 15 verwendet werden).

Die Beschichtungslösung wird mittels der Pumpe 18 durch die Leitung 17 gefördert, von der Düse 15 abgegeben und gelangt schließlich in Kontakt mit der Oberfläche des Substrats 1. Die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung wird relativ hoch gehalten. Zur Ausbildung der abgeschiedenen Schicht 2 auf der inneren Wand der Vertiefung 4 wird die Beschichtungslösung von der Düse 15 in einem Zustand abgegeben, in dem die Öffnung der Düse 15 in der Vertiefung 4, wie die Fig. 11 zeigt, eingeführt ist.

Die Abgabe der Beschichtungslösung von der Düse 15 bewirkt eine elektrische Verbindung zwischen der Düse 15 und dem Substrat 1. Die Düse 15 dient als Anode und das Substrat 1 dient als Kathode. Das Anlegen einer Spannung zwischen der Düse 15 und dem Substrat 1 bewirkt eine Abscheidung von in der Metallbeschichtungslösung befindlichen Metallionen (Nickel) als Metallmatrix. Die abgeschiedene Matrix bildet die Schicht 2.

Im folgenden werden die Funktionen und Wirkungen gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung erläutert.

Gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel wird durch einfache Einwirkung einer Metallbeschichtungslösung auf das Substrat 1 bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit eine feste Schicht 2 auf dem Substrat 1 abgeschieden. Beim fünften Ausführungsbeispiel beträgt die Strömungsgeschwindigkeit der abgegebenen Beschichtungslösung 4 m/s. Dadurch werden die eingangs erwähnten Funktionen und Wirkungen erreicht.

Beim herkömmlichen Beschichtungsverfahren wird ein Substrat in eine Beschichtungslösung eingetaucht, um eine Abscheidungsschicht zu erzeugen. Im Unterschied zu diesem herkömmlichen Verfahren wird die abgeschiedene Schicht gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung durch Abgabe einer Beschichtungslösung von einer Düse und anschließendes Aufbringen dieser Lösung auf das Substratmaterial ausgebildet. Das Ergebnis ist eine vereinfachte Ausrüstung und reduzierte Herstellungskosten.

Gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel hat das Substrat 1 eine Vertiefung 4. Die Beschichtungslösung wird durch die Düse 15 gegen den Boden der Vertiefung 4 gesprüht und berührt dadurch intensiv die innere Wand der Vertiefung 4. Selbst wenn die Vertiefung 4 eng ist, wird die Metallbeschichtungslösung intensiv auf die inneren Wände der Vertiefung 4 einwirken und die Abscheidung einer Schicht 2 herbeiführen.

Gemäß dem fünften Ausführungsbeispiel wird die Düse 15 in die Vertiefung 4 eingeführt, um die Beschichtungslösung auf die innere Wand der Vertiefung zu versprühen. Dadurch kann die versprühte Beschichtungslösung den Boden der Vertiefung 4 leicht erreichen. Anschließend fließt die Lösung entlang der Wände der Vertiefung 4 nach außen. Die Wände und der Boden der Vertiefung 4 werden durch die überströmende Beschichtungslösung elektrisch mit der Düse 15 verbunden. Demzufolge wird auf der ganzen Oberfläche der Vertiefung 4 eine Schicht 2 ausgebildet.

Weil die Düse 15 gemäß diesem Ausführungsbeispiel aus elektrisch leitfähigem Material gefertigt ist, wird die Schicht 2 sowohl auf den vertikalen Wänden der Vertiefung, als auch am Boden der letzteren ausgebildet, an dem die Beschichtungslösung unmittelbar abgegeben wird.

Im folgenden wird ein sechstes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die Fig. 11 bis 14 beschrieben. Dieses Ausführungsbeispiel stimmt im wesentlichen mit dem fünften Ausführungsbeispiel überein.

Deswegen wird im folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen.

Gemäß diesem Ausführungsbeispiel werden in der Beschichtungslösung aus Siliziumkarbid bestehende unlösliche Teilchen beigemischt. Die durchschnittliche Teilchengröße der unlöslichen Teilchen beträgt 300 µm und die Konzentration dieser Teilchen in der Lösung ist 10 g/l.

Bei diesem Ausführungsbeispiel wird zur Erzeugung der Schicht 2 die gleiche Beschichtungseinrichtung in der gleichen Weise wie beim fünften Ausführungsbeispiel verwendet. Im folgenden werden die Funktionen und Wirkungen des Beschichtungsverfahrens gemäß dem sechsten Ausführungsbeispiel erläutert.

Gemäß dem sechsten Ausführungsbeispiel wird auf dem Substrat 1 durch Einwirkung der Metallbeschichtungslösung auf die Oberfläche des Substratmaterials bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit eine feste Schicht 2 abgeschieden. Deswegen hat das sechste Ausführungsbeispiel die gleichen Wirkungen wie die

des fünften Ausführungsbeis-

Gemäß dem sechsten Ausführungsbeispiel sind die unlöslichen Teilchen in der Beschichtungslösung dispergiert. Durch die Abgabe der Beschichtungslösung auf das Substrat 1 wird seine Oberfläche einer Beanspruchung ausgesetzt. Diese Beanspruchung gewährleistet die oben genannten Wirkungen.

Gemäß dem sechsten Ausführungsbeispiel besteht das Substratmaterial 1 aus Aluminium. Deswegen kann sich auf seiner Oberfläche eine Oxidschicht bilden. Diese Oxidschicht wird jedoch gemäß diesem Ausführungsbeispiel mittels der unlöslichen Teilchen entfernt. Deswegen entfällt eine Vorbehandlung zur Beseitigung der Oxidschicht.

Obwohl oben nur sechs Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung beschrieben wurden, ist es für den Fachmann auf dem Gebiet klar, daß die vorliegende Erfindung auf andere Art und Weise ausgeführt werden kann, ohne dabei vom Schutzbereich der Erfindung abzuweichen. Die Erfindung kann unter anderem folgendermaßen modifiziert werden:

Im ersten Ausführungsbeispiel wird die Strömungsgeschwindigkeit allmählich erhöht, um die Menge der mit der Schicht gleichzeitig abgeschiedenen unlöslichen Teilchen in Richtung zur äußeren Schichtoberfläche zu erhöhen. Mit anderen Worten nimmt die Menge der während der Schichtbildung abgeschiedenen unlöslichen Teilchen in Richtung zur Grenzfläche mit dem Substrat ab. In Abweichung davon, kann die anfängliche Strömungsgeschwindigkeit am Beginn der Schichtbildung weiter aufrechterhalten werden, um die gleichzeitige Abscheidung von unlöslichen Teilchen 4 während des Schichtbildungsprozesses zu unterbinden. In diesem Fall besteht die abgeschiedene Schicht nur aus der Metallmatrix 3.

Alternativ dazu kann die Strömungsgeschwindigkeit so gesteuert werden, daß sie sich allmählich erhöht. In einem solchen Fall nimmt die Menge der gleichzeitig abgeschiedenen unlöslichen Teilchen 4 in Richtung zur äußeren Schichtoberfläche ab. D.h., daß die Menge der gleichzeitig abgeschiedenen unlöslichen Teilchen 4 in Richtung zur Kontaktfläche der Schicht mit dem Substratmaterial ansteigt.

Im ersten Ausführungsbeispiel wird Nickel zur Ausbildung der Metallmatrix 3 verwendet. Zu diesem Zweck können aber auch andere Metalle verwendet werden.

Im zweiten Ausführungsbeispiel wird die Metallzusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht 2 entlang der Schichtdicke verändert. Die Metallzusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht 2 kann aber auch von Produkt zu Produkt unterschiedlich sein. Beispielsweise kann zur Ausbildung einer abgeschiedenen Legierungsschicht auf einem Produkt eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit verwendet werden und diese zur Ausbildung einer abgeschiedenen Legierungsschicht auf einem anderen Produkt verändert werden. Auf diese Weise würden die zwei Produkte Schichten mit unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen aufweisen.

Gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel ist die anfängliche Strömungsgeschwindigkeit relativ niedrig und wird sodann allmählich erhöht, um eine Änderung der Metallzusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht 2 in der Tiefe zu erreichen. Im Gegensatz dazu kann die anfängliche Strömungsgeschwindigkeit relativ hoch sein und dann allmählich abnehmen. Außerdem kann die Strömungsgeschwindigkeit durch Steue-

rung alternierend zum An- bzw. abnehmen.

Gemäß dem vierten Ausführungsbeispiel besteht die abgeschiedene Schicht 2 nur aus einer Metallmatrix. Jedoch kann durch Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit die gleichzeitige Abscheidung der in der Beschichtungslösung befindlichen unlöslichen Teilchen in der abgeschiedenen Schicht bewirkt werden. Die gleichzeitige Abscheidung von unlöslichen Teilchen bringt zusätzliche Vorteile, wie beispielsweise eine erhöhte Härte der Schicht 2.

Gemäß dem dritten und vierten Ausführungsbeispiel wird die Metallbeschichtungslösung mit einer ausreichend hohen Strömungsgeschwindigkeit abgegeben, um die Entstehung einer Restspannung in der erzeugten Schicht 2 in Expansionsrichtung zu bewirken. Die Strömungsgeschwindigkeit der Metallbeschichtungslösung kann jedoch so eingestellt werden, daß die erzeugte Schicht 2 keine Restspannung aufweist. Auch in diesem Fall ist die Absorption eines Wasserstoffgases in der Schicht kaum möglich. Da die Schicht über keine Restspannung und über nur wenig Wasserstoffgas verfügt, ist die Delaminierung der abgeschiedenen Schicht 2 verhindert.

Gemäß dem dritten und vierten Ausführungsbeispiel werden zum Aufbau der Metallmatrix 3 Nickelmetalle verwendet. Für die Matrix können jedoch auch andere Metalle verwendet werden.

Gemäß dem fünften und sechsten Ausführungsbeispiel hat das Substrat 1 ein Paar Vorsprünge 3 und eine durch die Vorsprünge 3 definierte Vertiefung 4. Wie aus der Fig. 13 zu entnehmen ist, kann die vorliegende Erfindung auch bei einem Substratmaterial mit einer Vertiefung 5 jedoch ohne Vorsprünge verwendet werden. Die vorliegende Erfindung kann auch bei Substraten mit einem Loch anstelle der Vertiefungen 4 und 5 Anwendung finden. Gemäß dem fünften und sechsten Ausführungsbeispiel wird die Düse 15 in die Vertiefungen 4 und 5 eingeführt. Die Düse 15 braucht jedoch nicht unbedingt in die Vertiefungen 4 und 5 eingeführt zu werden, solange die Düse in der Lage ist, Beschichtungslösung an den Boden der Vertiefungen gelangen zu lassen.

Gemäß dem sechsten Ausführungsbeispiel besteht die abgeschiedene Schicht 2 nur aus einer Metallmatrix. Jedoch können die in der Beschichtungslösung befindlichen unlöslichen Teilchen in der Schicht 2 mitabgeschieden werden, indem zu einer relativ niedrigen Strömungsgeschwindigkeit übergegangen wird. Letzteres bringt zusätzliche Vorteile, wie beispielsweise eine erhöhte Härte und Abriebfestigkeit der abgeschiedenen Schicht 2.

Gemäß den Ausführungsbeispielen 1 bis 6 wird die Beschichtungslösung durch die Düse 15 abgegeben. Die Beschichtungslösung kann jedoch auch auf einer anderen Weise aufgespritzt werden, solange jede Einwirkung auf das Substratmaterial mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit gewährleistet ist. So zum Beispiel kann die Beschichtungslösung nach Art einer Kaskade auf das Substrat gelangen.

In den Ausführungsbeispielen 1 bis 6 wurde Aluminium als Substratmaterial 1 verwendet. In der vorliegenden Erfindung kann auch ein anderes, aus Metall bestehendes Material verwendet werden, vorausgesetzt, es erfordert eine im Stand der Technik beschriebene Vorbehandlung. Die vorliegende Erfindung kann zum Beispiel auch bei einem aus Eisen bestehenden Substrat angewendet werden.

In den Ausführungsbeispielen 1 bis 6 kann das aus Metall bestehende Substrat auf die Oberfläche eines

nicht metallischen Elements abgebracht werden.

Die oben beschriebenen Ausführungsformen sind nur beispielhaft und beschränken die Erfindung nicht auf die darin angegebenen Einzelheiten, so daß weitere, von den bei liegenden Ansprüchen abgedeckten Abwandlungen möglich sind.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer auf einem aus Metall bestehenden Substrat abgeschiedenen Schicht unter Verwendung einer zusammengesetzten Beschichtungslösung mit darin dispergierten unlöslichen Teilchen, die gleichzeitig mit der Schicht abgeschieden werden, gekennzeichnet durch die Schritte  
Aufbringen der mittels einer Abgabereinrichtung abgegebenen zusammengesetzten Beschichtungslösung auf eine Oberfläche des Substrats mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit;  
Abtragen der Oberfläche des Substrats mittels der in der zusammengesetzten Beschichtungslösung dispergierten unlöslichen Teilchen; und  
Anlegen einer Spannung zwischen dem Substrat und der Abgabereinrichtung, welche mittels der zusammengesetzten Beschichtungslösung miteinander elektrisch verbunden sind, um eine Schicht auf der Oberfläche des Substrats abzuscheiden.
2. Verfahren zur Erzeugung einer auf einem aus Metall bestehenden Substrat abgeschiedenen Schicht unter Verwendung einer zusammengesetzten Beschichtungslösung mit darin dispergierten unlöslichen Teilchen, die gleichzeitig mit der Schicht abgeschieden werden, gekennzeichnet durch die Schritte  
Aufbringen der mittels einer Abgabereinrichtung abgegebenen zusammengesetzten Beschichtungslösung auf eine Oberfläche des Substrats mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit;  
Abtragen der Oberfläche des Substrats mittels der in der zusammengesetzten Beschichtungslösung dispergierten unlöslichen Teilchen; und  
Verringern der Strömungsgeschwindigkeit der zusammengesetzten Beschichtungslösung nach dem Abtragen der Substratoberfläche und Anlegen einer Spannung zwischen dem Substrat und der Abgabereinrichtung, welche mittels der zusammengesetzten Beschichtungslösung elektrisch miteinander verbunden sind, um eine Schicht auf das Substrat abzuscheiden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in der zusammengesetzten Beschichtungslösung dispergierten unlöslichen Teilchen große Teilchen zum Abtragen der Substratoberfläche und kleine Teilchen enthält, die in der Schicht mitabgeschieden werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Strömungsgeschwindigkeit der, einen Abtrag der Substratoberfläche bewirkenden, zusammengesetzten Beschichtungslösung mindestens 4 m/s beträgt, jedoch nicht stärker als die Strömungsgeschwindigkeit ist, die eine Verformung des Substratmaterials bewirkt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, gekennzeichnet durch einen weiteren Schritt, in dem die Strömungsgeschwindigkeit der zusammengesetzten Beschichtungslösung allmählich und kontinuierlich verringert wird.

6. Verfahren zur Erzeugung einer auf einem aus Metall bestehenden Substrat abgeschiedenen Legierungsschicht unter Verwendung einer zumindest zwei Arten von Ionen enthaltenden Beschichtungslösung, gekennzeichnet durch die Schritte  
Aufbringen einer von einer Abgabereinrichtung abgegebenen Beschichtungslösung auf die Oberfläche des Substrats mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit;  
Anlegen einer Spannung zwischen dem Substrat und der Abgabereinrichtung, welche mittels der Beschichtungslösung miteinander elektrisch verbunden sind, um eine Legierungsschicht auf die Oberfläche des Substrats abzuscheiden; und  
Steuern der Strömungsgeschwindigkeit der Beschichtungslösung, um die Zusammensetzung der erzeugten Legierungsschicht zu verändern.

7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen weiteren Schritt, in dem die Strömungsgeschwindigkeit der Beschichtungslösung kontinuierlich verändert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch den weiteren Schritt, in dem die Strömungsgeschwindigkeit der Beschichtungslösung derart gesteuert wird, daß die Härte der erzeugten Legierungsschicht von ihrer Kontaktoberfläche zum Substrat in Richtung zur äußeren Schichtoberfläche ansteigt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen weiteren Schritt, in dem die Strömungsgeschwindigkeit der Beschichtungslösung derart gesteuert wird, daß die Adhäsion der Legierungsschicht von ihrer äußeren Oberfläche in Richtung zu der in Berührung mit dem Substratmaterial befindlichen Schichtoberfläche ansteigt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungsschicht zumindest Nickel und Phosphor enthält.
11. Verfahren zur Erzeugung einer auf einem Substrat aus Metall abgeschiedenen Legierungsschicht unter Verwendung einer Beschichtungslösung, gekennzeichnet durch die Schritte  
Aufbringen der von einer Abgabereinrichtung abgegebenen Beschichtungslösung auf die Substratoberfläche mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit; und  
Anlegen einer Spannung zwischen dem Substrat und der Abgabereinrichtung, welche mittels der Beschichtungslösung elektrisch miteinander verbunden sind, um eine Legierungsschicht auf die Oberfläche des Substrats derart abzuscheiden, daß die abgeschiedene Schicht eine Restspannung in Expansionsrichtung aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch die Schritte  
Dispergieren von unlöslichen Teilchen in der Beschichtungslösung; und  
Beanspruchen von zumindest einer Oberfläche des Substrats mittels der unlöslichen Teilchen, in dem die Beschichtungslösung auf das Substrat abgegeben wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch den Schritt, in dem während der Schichterzeugung die Oberfläche der sich ausbildenden Schicht mittels der unlöslichen Teilchen beansprucht wird.
14. Verfahren zur Erzeugung einer auf einem aus Metall bestehenden und eine Vertiefung aufwei-

senden Substrat ab, um eine Legierungsschicht unter Verwendung einer Beschichtungslösung, gekennzeichnet durch die Schritte

Aufbringen der von einer Abgabeeinrichtung abgegebenen Beschichtungslösung zumindest auf den Boden der Vertiefung mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit; und  
Anlegen einer Spannung zwischen dem Substrat und der Abgabeeinrichtung, welche mittels der Beschichtungslösung miteinander elektrisch verbunden sind, um eine Legierungsschicht auf die Oberfläche des Substrats abzuscheiden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, gekennzeichnet durch die Schritte

Dispergieren von unlöslichen Teilchen in der Beschichtungslösung; und

Beanspruchen zumindest einer Oberfläche des Substrats mittels der unlöslichen Teilchen, in dem die Beschichtungslösung auf das Substrat abgegeben wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgabeeinrichtung eine Düse aufweist, deren Öffnung während der Abgabe der Beschichtungslösung in der Vertiefung eingeführt ist.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Strömungsgeschwindigkeit der mit der Substratoberfläche in Kontakt befindlichen zusammengesetzten Beschichtungslösung mindestens 4 m/s beträgt und nicht höher liegt als die Strömungsgeschwindigkeit, die eine Verformung des Substrats bewirkt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgabeeinrichtung aus einem elektrisch leitfähigen Material besteht.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Aluminium besteht.

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig.1

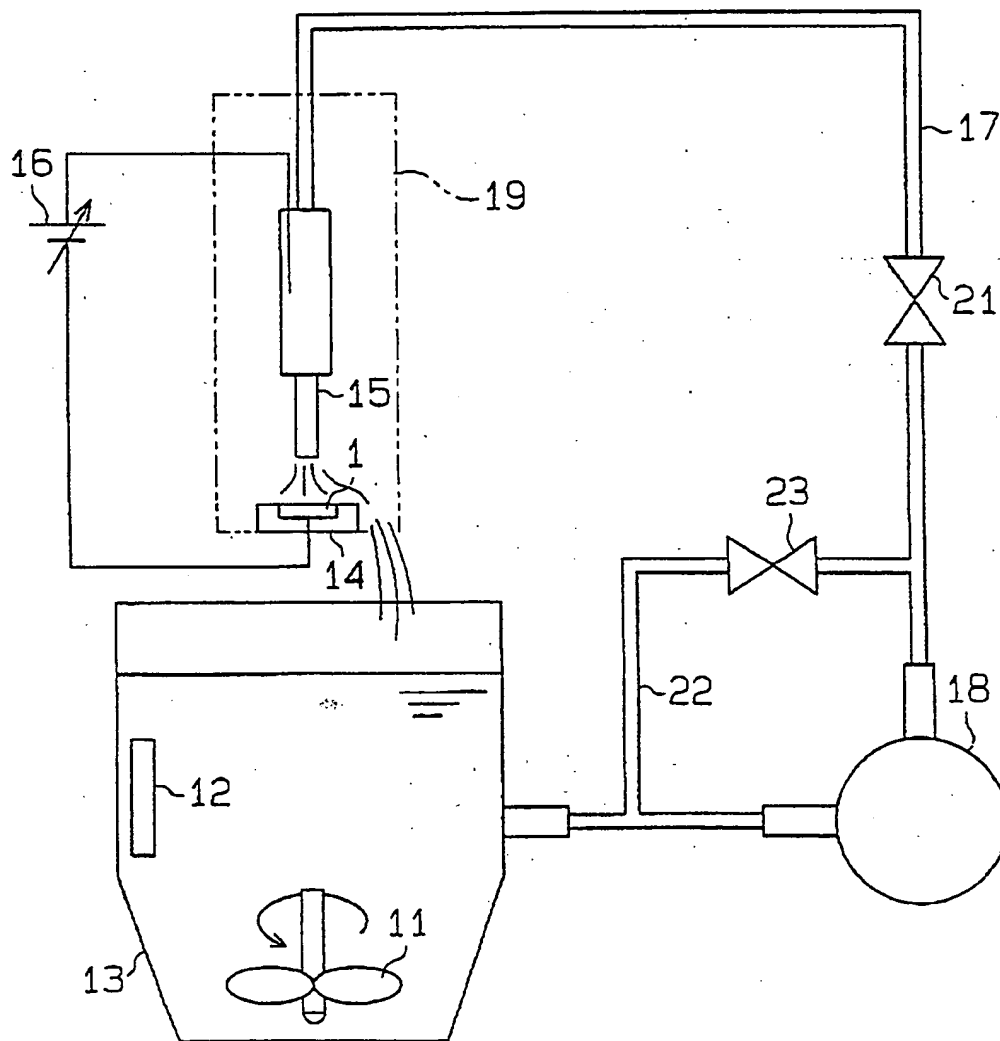




Fig. 3

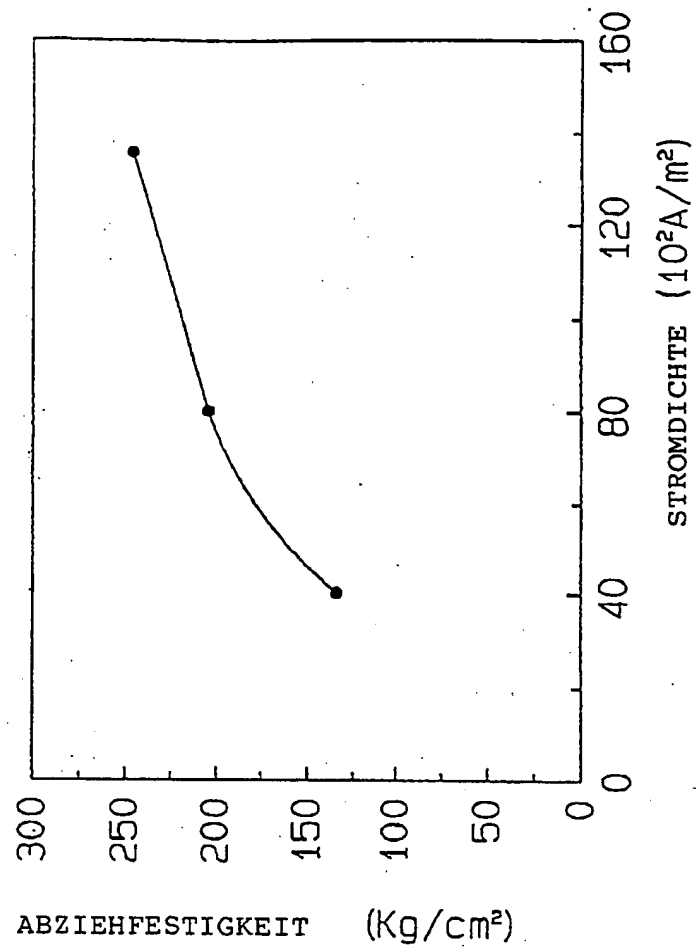


Fig. 2

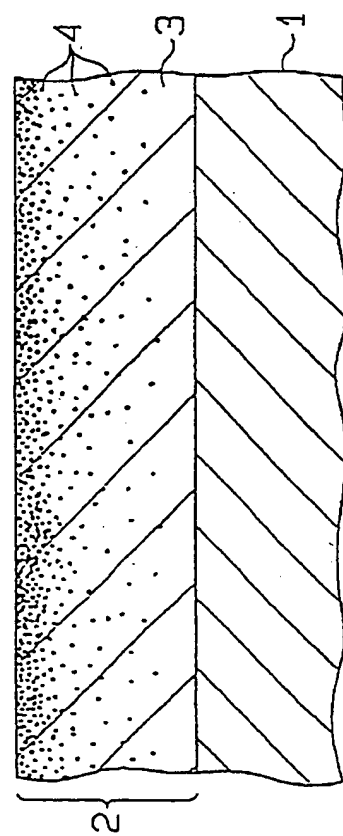


Fig. 4

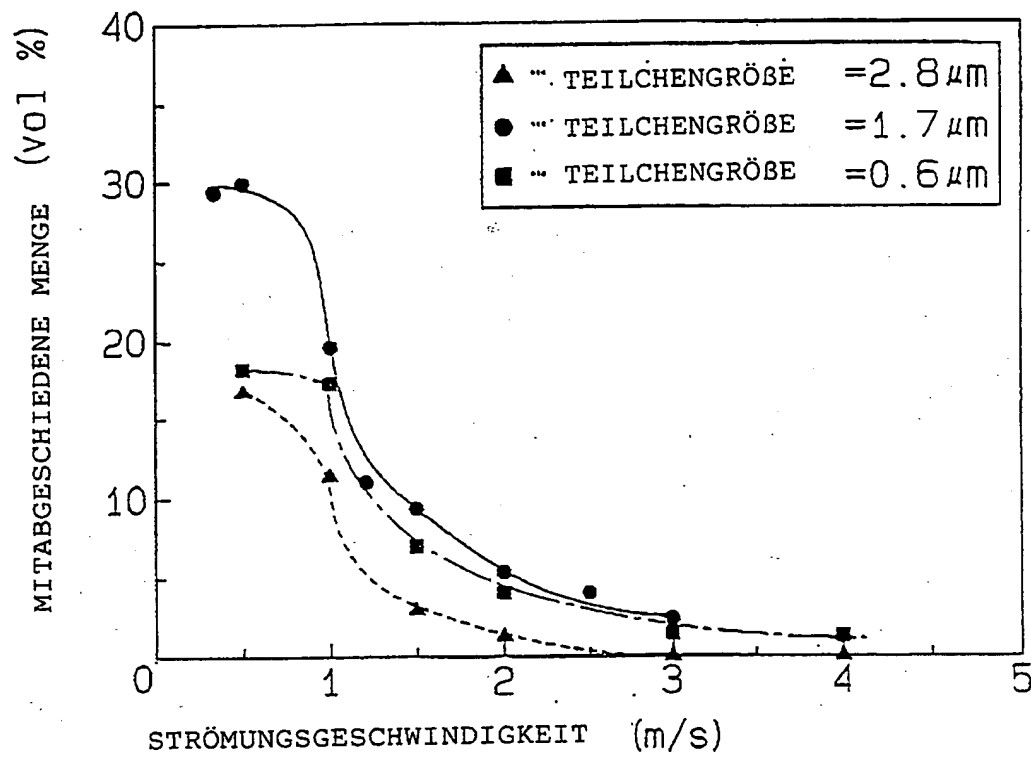


Fig. 8

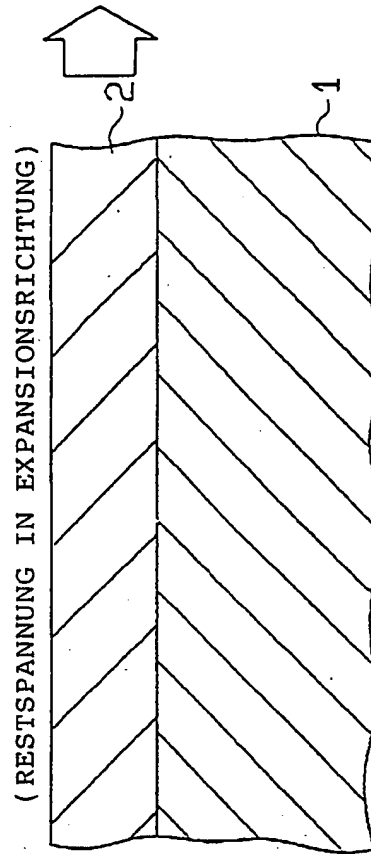


Fig. 5

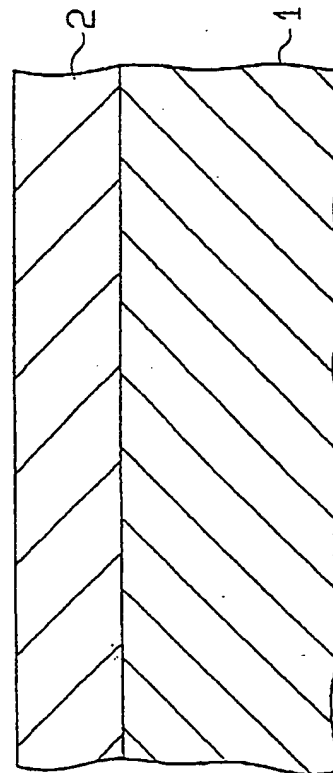


Fig. 7

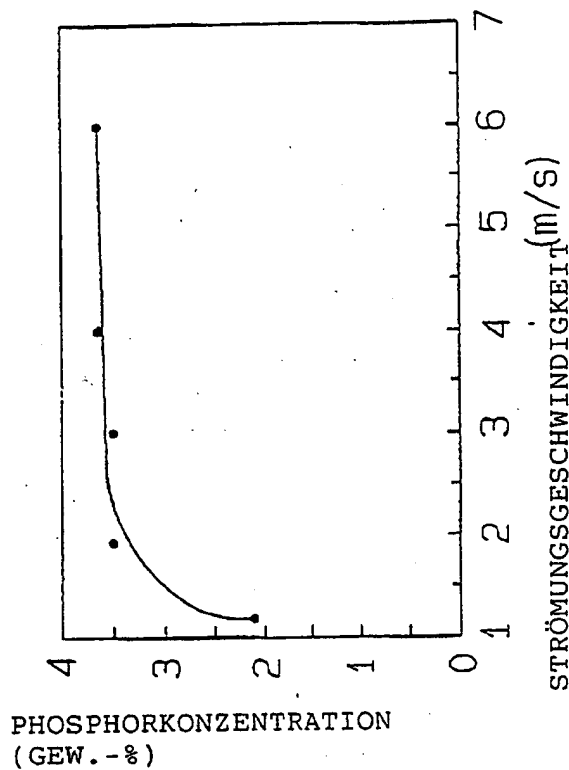


Fig. 6

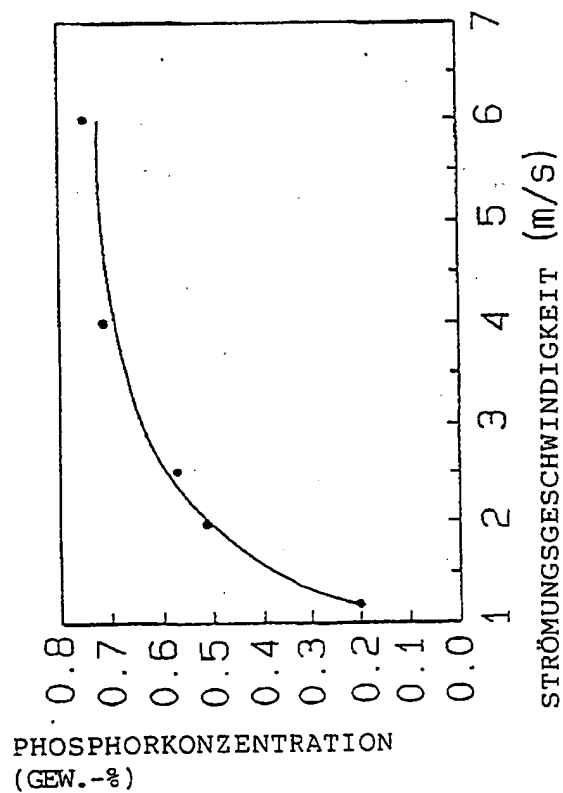


Fig. 9

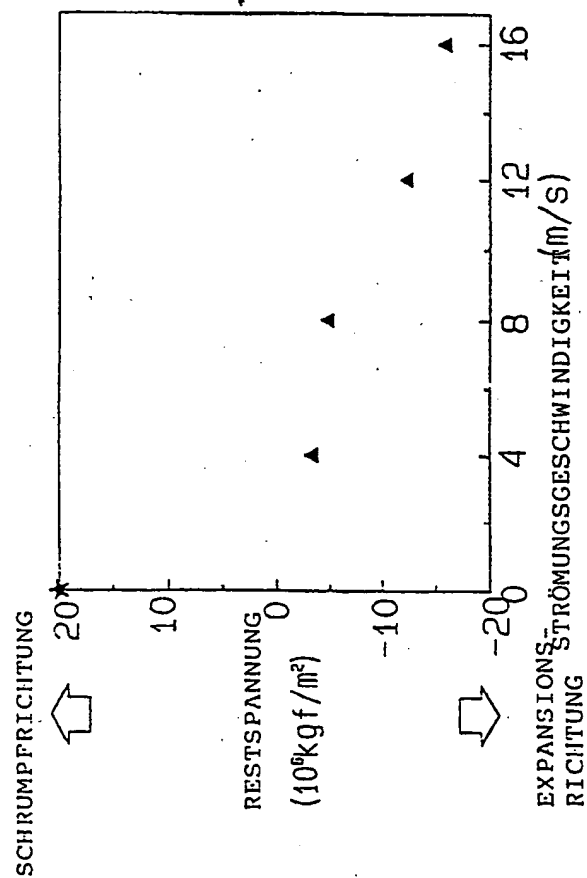


Fig. 10

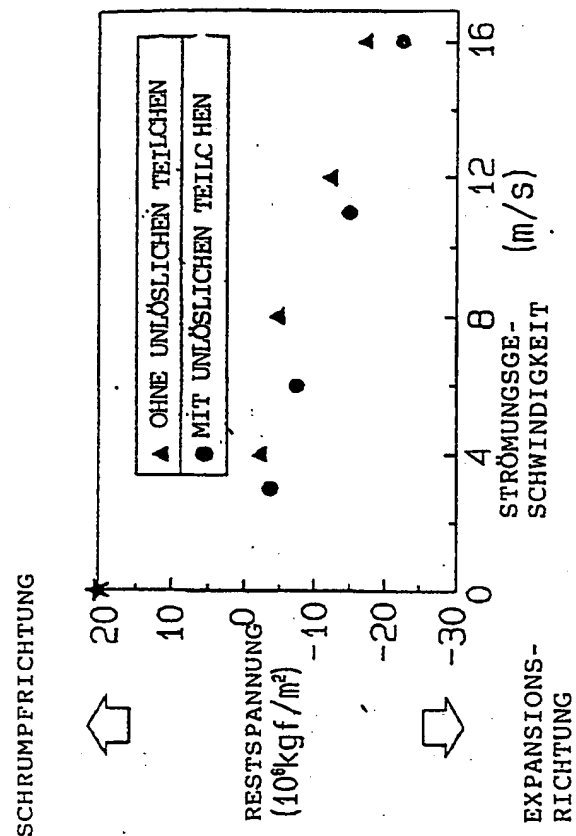


Fig.11

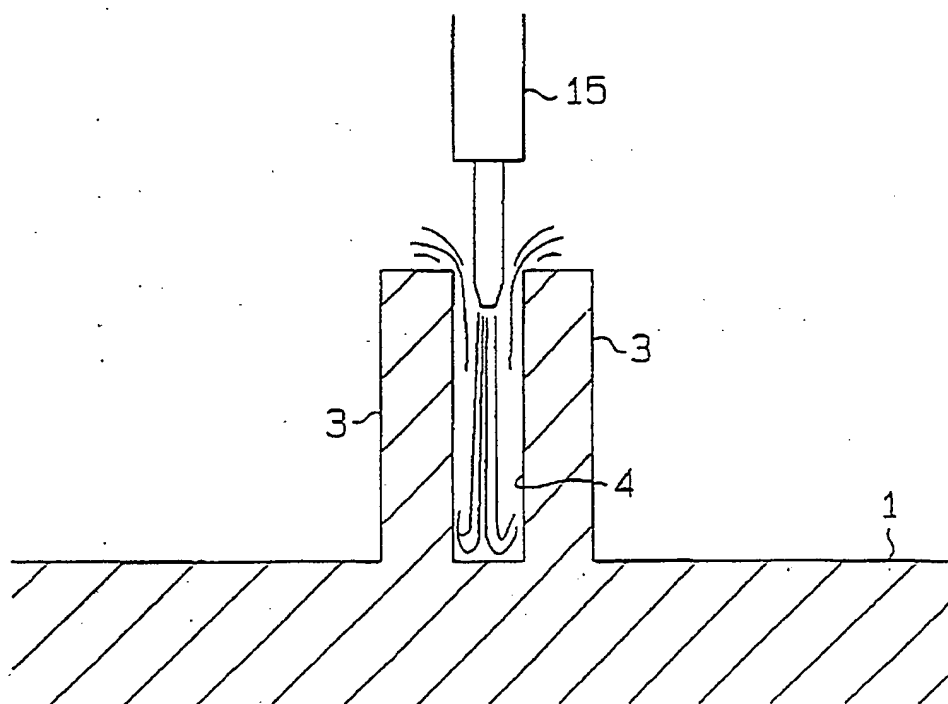


Fig.13

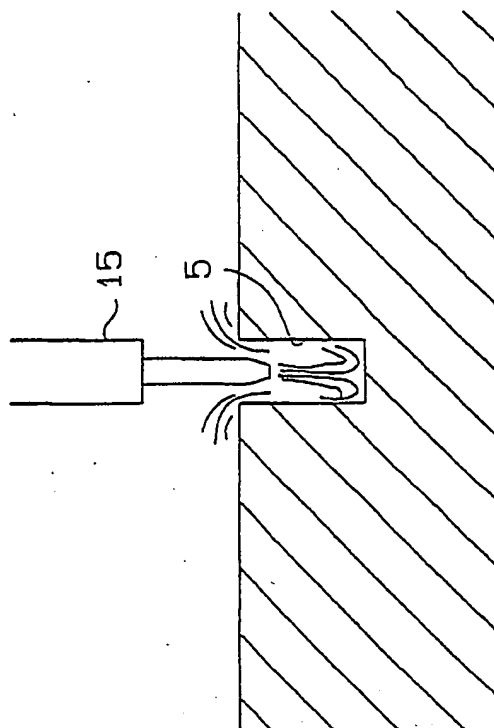


Fig.12

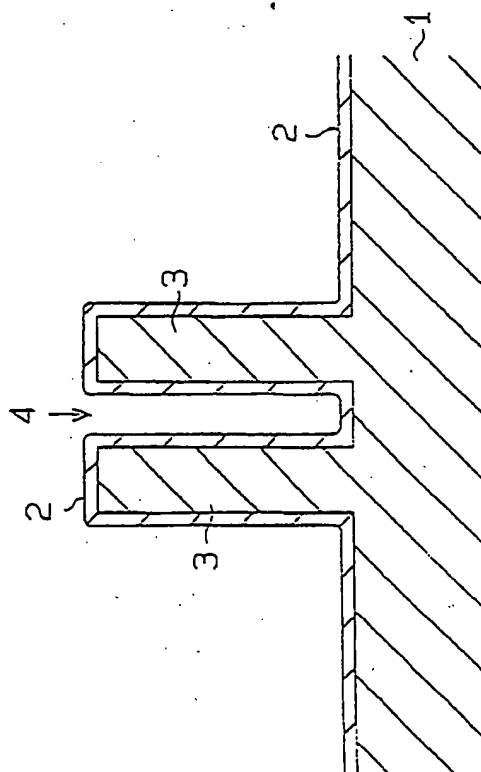




Fig.14

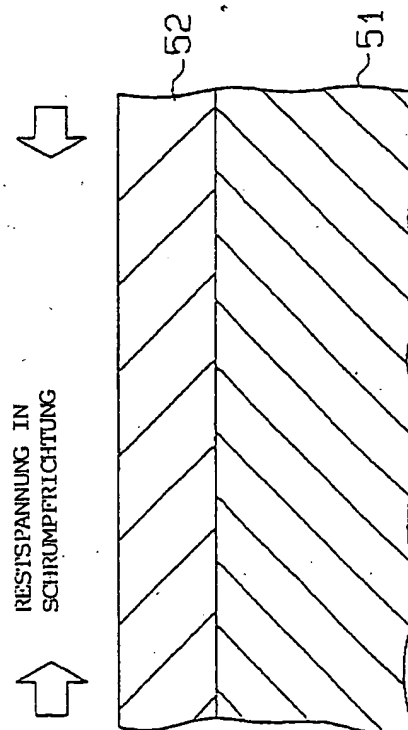


Fig.15

